

⑮ 公開特許公報 (A) 昭63-159370

⑯ Int.Cl.

C 07 D 213/82
A 01 N 43/40

識別記号

101

庁内整理番号

6971-4C

Q-7215-4H

⑯ 公開 昭和63年(1988)7月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称

1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物及び植物成長抑制剤

⑯ 特願 昭61-307503

⑯ 出願 昭61(1986)12月23日

⑯ 発明者

八木原 熙

兵庫県姫路市形町的形1177番地の5

⑯ 発明者

後藤 幸久

兵庫県姫路市網干区興浜1903の3番地

⑯ 発明者

正本 和久

兵庫県姫路市余部区上余部500番地

⑯ 発明者

森島 靖雄

兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号

⑯ 発明者

長部 広和

兵庫県姫路市網干区新在家940番地

⑯ 出願人

ダイセル化学工業株式

大阪府堺市鉄砲町1番地

会社

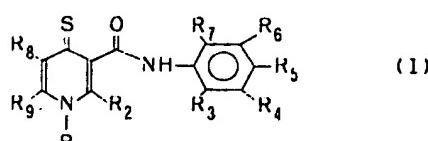
明細書

1. 発明の名称

1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)

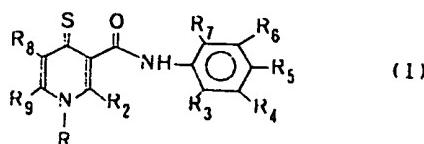


[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基又は $-(CH_2)_n-R_1$ (n は1~3の整数、 R_1 は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカブト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、 C_3 ~ C_{11} のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基； R_8 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は R_8 と R_9 は一緒に $-(CH_2)_m-(CH_2)_n$ (m は3もしくは4)をそれぞれ意味する。]で表せる1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物又はその付加塩。

フェニル基)； R_2 と R_9 は同一又は異って水素原子、 C_1 ~ C_{11} のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基； R_8 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は R_8 と R_9 は一緒に $-(CH_2)_m-(CH_2)_n$ (m は3もしくは4)をそれぞれ意味する。]で表せる1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物又はその付加塩。

(以下空白、次頁に続く)

(2)一般式 (I)



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基又は $-(CH_2)_n-R_1$ (nは1~3の整数、R₁は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカブト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、C₃~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいフェニル基)；R₂とR₉は同一又は異って水素原子、C₁~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及

び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基；R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基；R₈は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又はR₈とR₉は一緒に $-(CH_2)_m-$ (mは3もしくは4)をそれぞれ意味する。]で表せる1、4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物又はその付加塩を、少なくとも1つ含有する植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は1、4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物に属する新規化合物に関するものである。この発明の化合物は、

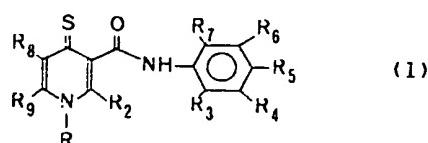
植物成長抑制作用を有する。

(従来技術)

従来、4(1H)-ピリジンチオンに属する化合物は知られている。特開昭-51-51520には、3-フェニル-4(1H)-ピリジンチオン誘導体が発芽後処理用除草剤として記載されている。これらの化合物には一般式(I)で示されるような3位にN-アリルカルバモイル基を有した化合物は記載されていない。

(目的と構成)

本発明は下記の式(I)で示される化合物及び付加塩を提供するものである。



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基又は $-(CH_2)_n-R_1$ (nは1~3の整数、R₁は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカブト基、低級アルキルチオ

基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、C₃~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいフェニル基)；R₂とR₉は同一又は異って水素原子、C₁~C₁₁のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1~2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基；R₃、R₄、R₅、R₆及びR₇は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基；R₈は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は

R_8 と R_9 は一緒に $- (CH_2)_n -$ (n は3もしくは4) をそれぞれ意味する。]

この発明で、低級アルキル基、低級アルコキシ基などで用いた用語「低級」とは、 $C_1 \sim C_5$ の炭素原子を含有する基を意味する。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、イソベンチルのような低級アルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシのような低級アルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニルのような低級アルコキシカルボニル基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ベンチルチオのような低級アルキルチオ基が挙げられる。

また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル、アリル、イソプロベニル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル、2-ベンテニル、1, 4-ベンタジエニル、1, 6-ヘプタジエニル、1-ヘキセニル、エチニル、2-プロピニル

これらの基は、メチル又はエチルのようなアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基で置換されてもよい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成した場合の例としては、ベンゾチアゾリル、ベンゾフリル、キナゾリニル、キノキサリニル基などが挙げられる。

本発明の式(I)の化合物が塩基性を示すとき、塩酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、バラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの酸との付加塩、または分子内にカルボキシル基が存在するととき無機塩基との付加塩を形成しうる。このような付加塩もこの発明の範囲に含まれる。

本発明化合物が持つ植物生長調節作用は、水田、畑地、果実園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地用の除草剤として有用な性質である。本発明化合物を上記除草剤として使用する場合は、そのまま使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。これ

などが含まれる。

シクロアルキル基には、シクロプロビル、シクロペンチル又はシクロヘキシル基などが含まれる。

ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチル、クロルメチル基などが含まれる。

低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル、エトキシエチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル基などが含まれる。

ハロゲン原子には塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素原子が挙げられる、アラルキル基には、ベンジル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル基などが含まれる。

5もしくは6員の異項環基には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選択されたヘテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員に異項環基が含まれている。たとえば、フリル、テトラヒドロフリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリルなどの5員環の基；ビリジル、ビリミジニル、ピラジニル、ビリダジニル等の6員環から挙げられる。

らの製剤には、本発明化合物を水和剤では10~80%、粒剤では2~20%、乳剤では10~50%（いずれも重量%を示す。）を含有することが好ましい。製剤に使用される固体担体には、カオリソ、ベントナイト、クレー類、タルク、珪藻土、ジークライト、ゼオライト、バイロフィライト、合成含酸化珪素、酸化カルシウム等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭素水素類、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール類、アセトン、イロホロン、シクロヘキサン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等がある。

分散、乳化等のために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪

波エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤がある。

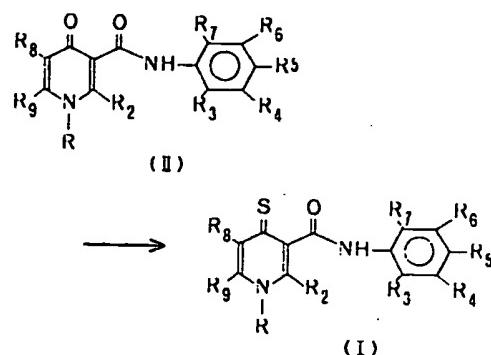
製剤用補助剤には、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

また、本発明化合物は、必要に応じて他の殺虫剤ダイ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料あるいは土壤改良剤と混合使用することもできる。

この発明の式(I)の化合物は、次に示す方法で作ることができる。

(以下空白、次頁に続く)

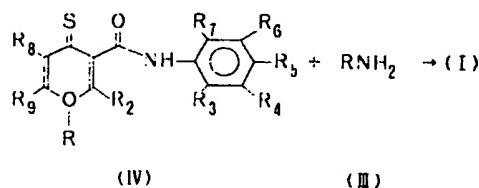
(方法A)



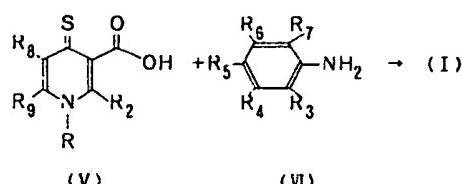
(式(II)中で示されるR、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は式(I)の定義に同じ)一般式(II)で表される化合物を不活性溶媒中で五硫化リン、2,4-ビス[4-メトキシフェニル]-1,3-ジチル-2,4-ジフオクスフェタン-2,4-ジスルフィドなどの硫化剤と反応させることにより得ることができる。

(以下空白、次頁に続く)

(方法B)



(方法C)

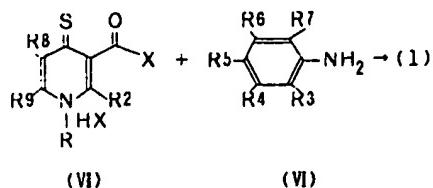


(式(V)と式(VI)中のR、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は式(I)の定義と同一)

この方法は、式(I)に対応する、すなわちN-フェニル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド化合物(V)と式(III)で表せるアンモニア又はアミン又はその塩とを適当な溶媒(たとえば、エタノール、水など)中で室温～60℃位の温度で反応させるものである。使用的アンモニア又はアミンの量は4-ビロン化合物に対して等モル以上、必要な場合には大過剰量が用いられる。アミンが塩として入手される場合には、中和以上の有機もしくは無機塩基によってアミンを遊離の形で反応に供することが必要である。

(以下空白、次頁に続く)

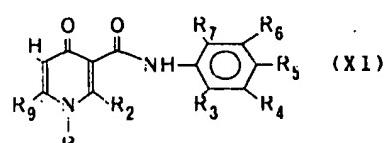
(方法C')



(式(VII)と式(VI)中の R 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 は式(I)定義と同一、 X はハロゲン原子を意味する。)

この方法は式(VI)とたとえば塩化チオニルのようなハロゲン化剤より容易に得られる酸ハロゲン化物(VII)とアニリン誘導体(VI)を塩基の存在下で反応させるものである。

(方法D)



(式(XI)中、 R 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、
(以下空白、次頁に続く)

この方法は、式(I)（ただしR_gはハロゲン原子）で表される化合物をアルカリ金属ハライドで処理することにより、式(I)中のR_gで表されるハロゲン原子の交換反応を行うものである。この方法は、直接導入が困難である式(I)中のR_gがフッ素である化合物の合成に有用である。

次に本発明を実施例によって説明する。

なお実施例を示した化合物のほかに、この発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては次のものが挙げられる。

5-ブロモ-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-2-ブロピル-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド。

5-ブロモ-1-ブチル-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド。

1-(4-クロロフェニルメチル)-1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチル-N-(2-メチルフ

R_6 、 R_7 及び R_9 は、式 (I) の定義と同一で表される 1, 4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ピリジンカルボキサミド誘導体を、ハロゲン化剤と反応させて式 (I) (但し R_8 はハロゲン原子) の化合物を製造することが可能である。特に簡便なのは、N-クロルコハク酸イミドあるいは N-プロモコハク酸イミドのようなハロゲン化剤を用い、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラクロルメタン等の塩素化炭素水素のような溶媒中で、ラジカル開始剤の共存下あるいは非共存下で反応を行うものである。また式 (IX) で表される化合物を前述した塩素化炭素水素に溶解し、塩素あるいは臭素を適当な方法で反応混合物中へガス状で吹き込むか、液状で滴下するかして反応を行うこともできる。

前述したような式(IX)の化合物をハロゲン化する方法は、ただし、アミド臭素上のフェニル基に、付加的にハロゲン原子が導入される場合が認められる。

(方法 F)

エニル) - 4 - チオキソ - 3 - ピリジンカルボキサミド。

1. 4-ジヒドロ-6-メチル-N-フェニル-
1-フェニルメチル-6-プロピル-4-チオキ
ソ-3-ビリジンカルボキサミド。

2. 6-ジエチル-1, 4-ジヒドロ-*N*-フェニル-1-フェニルメチル-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド

2-ブチル-1, 4-ジヒドロ-6-メチル-N.
1-ジフェニル-4-チオキソ-3-ピリジンカ
ルボキサミド

5-クロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジヒドロ-1,6-ジメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

5-プロモ-N-(4-プロモ-2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

实施例 1.

2-ブチル-1, 4-ジヒドロ-6-メチル-

N. 1-ジフェニル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミドの合成。

原料として2-ブチル-1, 4-ジヒドロ-6-メチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド、1.1g (2.96mmol) を使用しローソン (Lawesson) 試薬0.6g (1.6mmol) トルエン20mLの混合物を2時間還流した。トルエンを減圧留去し、得られた結晶性残渣をエタノールと酢酸エチルの混合液から再結晶して題記化合物を0.83g 得た。

融点: 161-164°C

実施例2.

1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミドの合成。

1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミドを0.5g を原料として実施例1と同様にし題記化合物を0.38g を得

別にイネ、タイヌビエ、二十日ダイコン種子を催芽させたシャーレを用意し、上記水和剤分散液を添加し、25°Cの照明付き定温庫で7日間育苗して成長程度を観察した。

結果の表示法は、1=無影響、2=25%成長抑制、3=50%成長抑制、4=75%成長抑制、5=完全枯死とする。

た

実施例3.

N-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-2-プロピル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミドの合成。

実施例1に於いて原料としてN-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-2-プロピル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド0.57g を使用して題記化合物0.19g を得た。

次に掲げる表1及び表2は本発明に係る化合物の物性等をまとめたものである。なお、表2中の“性能評価”とは、次のとおりである。

タルク (50重量部)、ベントナイト (25重量部)、ソルポール-9047 (東邦化学製、2重量部)、ソルポール-5039 (同前、3重量部)を混合したキャリアーを調整した。テスト化合物50重量部と前記キャリアー200重量部とを混合し、20%水和剤を作った。この水和剤を純水に分散させ所定濃度の水和剤分散液を得た。

実施例	R	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	分子式	融点 (°C)		説明
										R ₉	R ₁₀	
1	フェニル メチル	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	161-164	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ OS	A					
2	フェニル メチル	CH ₃	H	CH ₃	156.5-157.5	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ OS	A					
3	メチル	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ OS	A					
						202-205		CH ₃				

表1

表2

実施例	IR ν(cm ⁻¹)		NMR		性能評価			
	測定法	化学シフト δ(ppm)	溶媒	(ppm)	イネ	タイスビエ	ダイコン	
1	1600 1670	KBr 2.15(S, 3H) 2.67(t, 2H) 5.17(S, 2H), 6.77-7.70(m, 1H) 8.80(br, 1H)	CDCl ₃	20 100	4 4	4 4	1 1	
2	1605 1657	" 2.27(S, 6H), 5.38(S, 2H) 6.90-7.75(m, 11H), 10.16(br, 1H)	DMSO-d ₆	20 100	1 1	2 2	1 1	
3	1605 1665	" -		20 100	2 5	3 5	2 5	

THIS PAGE BLANK
(USPTO)